








Fuels, for spark-ignition engines, containing polyether amines

Patent number: EP0700985
Publication date: 1996-03-13
Inventor: OPPENLAENDER KNUT DR (DE); GUENTHER WOLFGANG DR (DE); HENNE ANDREAS DR (DE); MENER VOLKMAR DR (DE); BECKER RAINER DR (DE); REIF WOLFGANG DR (DE); THOMAS JUERGEN DR (DE); SCHWAHN HARALD DR (DE); HENKES ERHARD DR (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- **International:** C10L1/22; C10L10/00
- **european:** C10L1/14B; C10L1/22P10; C10L10/00
Application number: EP19950113660 19950831
Priority number(s): DE19944432038 19940909

Also published as:

 US5660601 (A1)
 JP8092574 (A)
 DE4432038 (A1)
 EP0700985 (B1)

Cited documents:

 EP0310875
 US4247301
 DE4309074
 EP0100665
 EP0440248

Abstract of EP0700985

A fuel contains small amts. of polyetheramines of formula $R_1-(OBU)_n-NR_2R_3$ (I), $R_1 = 2-30C$ alkyl, R_2 and $R_3 = H$, 1-8C alkyl, aminoalkylene of formula $-R_4-NR_5$ (II) or polyaminoalkylene of formula $-(R_4-NR_5)_m-R_6$ (III). $R_4 = 2-10C$ alkylene, R_5 and $R_6 = H$ or 1-8C alkyl, Bu - butylene residue derived from butylene oxide, and $n = 12-28$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 700 985 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.03.1999 Patentblatt 1999/09

(51) Int Cl.⁶: **C10L 1/22, C10L 10/00**

(21) Anmeldenummer: **95113660.5**

(22) Anmeldetag: **31.08.1995**

(54) **Polyetheramine enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren**

Fuels, for spark-ignition engines, containing polyether amines

Combustibles, pour moteurs à allumage par étincelles, contenant des polyetheramines

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **09.09.1994 DE 4432038**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Oppenländer, Knut, Dr.**
D-67061 Ludwigshafen (DE)
• **Günther, Wolfgang, Dr.**
D-67582 Mettenheim (DE)
• **Henne, Andreas, Dr.**
D-67433 Neustadt (DE)

- **Menger, Volkmar, Dr.**
D-67434 Neustadt (DE)
- **Becker, Rainer, Dr.**
D-67098 Bad Dürkheim (DE)
- **Reif, Wolfgang, Dr.**
D-67227 Frankenthal (DE)
- **Thomas, Jürgen, Dr.**
D-67136 Fussgönheim (DE)
- **Schwahn, Harald, Dr.**
D-69168 Wiesloch (DE)
- **Henkes, Erhard, Dr.**
D-64683 Einhausen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

| | |
|------------------------|------------------------|
| EP-A- 0 100 665 | EP-A- 0 310 875 |
| EP-A- 0 440 248 | DE-A- 4 309 074 |
| US-A- 4 247 301 | |

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 700 985 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, welche geringe Mengen von Polyetheraminen der allgemeinen Formel I



in der

R^1 einen C_2 - bis C_{30} -Alkylrest bezeichnet,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II



oder einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III



in denen R^4 für einen C_2 - bis C_{10} -Alkylrest steht, R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl bedeuten und m eine Zahl von 2 bis 8 bezeichnet, bedeuten,

Bu einen aus Butylenoxid stammenden Butylenrest bezeichnet und

n für eine Zahl von 12 bis 28 steht,

enthalten.

[0002] Aus der EP-A 310 875 sind Polyetheramine des obigen Typs mit aus Propylenoxid oder Butylenoxid stammenden Alkylresten als ventiltreinigende Additive für Ottokraftstoffe bekannt. Der Alkoxylierungsgrad ist dort mit 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 30 angegeben. Als Beispiel B wird ein mit Butylenoxid umgesetztes und anschließend mit Ammoniak aminiertes iso-Tridecanol des Molgewichtes 730 beschrieben, woraus ein Butoxylierungsgrad von ca. 7,5 errechnet werden kann.

[0003] Derartige Polyetheramine haben zwar schon im Prinzip eine gute ventiltreinigende Wirkung, jedoch ist eine weitere Verbesserung noch wünschenswert. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Kraftstoffadditive bereitzustellen, die eine solche weitere Verbesserung bewirken.

[0004] Demgemäß wurden die oben definierten Polyetheramine I enthaltenden Kraftstoffe gefunden.

[0005] Der Rest R^1 bezeichnet vorzugsweise C_8 - bis C_{20} -Alkyl, insbesondere C_9 - bis C_{15} -Alkyl, vor allem C_{11} - bis C_{14} -Alkyl; ganz besonders bevorzugt wird C_{13} -Alkyl. Der meist langkettige Rest R^1 kann linear oder vorzugsweise verzweigt sein.

[0006] Stehen die Reste R^2 und R^3 oder einer der Reste R^2 oder R^3 nicht für die (Poly)Aminoalkylenreste II bzw. III, bedeuten sie bzw. bedeutet er vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl, oder insbesondere Wasserstoff.

[0007] Das Brückenglied R^4 steht vorzugsweise für lineares oder verzweigtes C_2 - bis C_4 -Alkyl, insbesondere für 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen.

[0008] Die Zahl m ist eine ganze Zahl und bezeichnet vorzugsweise eine Zahl von 2 bis 6, vor allem von 2 bis 4.

[0009] Die Reste R^5 und R^6 bedeuten vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl, oder insbesondere Wasserstoff.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten beide Reste R^2 und R^3 Wasserstoff oder einer der Reste bedeutet Wasserstoff und der andere 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl oder 3-(N,N-Dimethylamino)propyl. Die letztgenannten Reste leiten sich von den Diaminen 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin bzw. 3-(N,N-Dimethylamino)propylamin ab.

[0011] Der Butoxylierungsgrad n beträgt vorzugsweise 18 bis 25, insbesondere 20 bis 23, vor allem 22. Dabei stellt n einen Durchschnittswert für eine statistische Verteilung von Butoxylierungsprodukten dar.

[0012] Die Polyetheramine I werden zweckmäßigerweise - wie in der EP-A 310 875 beschrieben - durch Umsetzung von Alkoholen der Formel R^1-OH mit Butylenoxid, wobei hier 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid oder

Gemische hieraus zum Einsatz kommen können, und anschließende Aminierung mit Ammoniak oder Aminen der Formel NHR^2R^3 hergestellt.

[0013] Als Kraftstoffe kommen verbleite und unverbleite Normal- und Superbenzine in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyl-tert.-butyl-ether, enthalten. Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheraminen I enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien oder weitere Detergentien.

[0014] Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Erhöhung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

[0015] Als Antioxidantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie para-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin, Morpholin oder Derivate dieser Amine zu nennen. Auch phenolische Antioxidantien wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure und deren Derivate werden Kraftstoffe zugesetzt.

[0016] Als Vergaser-, Injektor- und Ventildetergentien sind ferner gegebenenfalls Amide und Imide des Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrids, Poly(iso)butenamine, Poly(iso)butenpolyamine sowie langkettige Carbonsäureamide und -imide in den Kraftstoffen enthalten.

[0017] Als Trägeröle für Konzentrate der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine I können Mineralöle des Viskositätsbereiches SN 500-900, aber auch Brightstock und Syntheseöle wie Polyalphaolefin, Trimellithsäureester oder Polyether eingesetzt werden. Die Ester sollten möglichst langkettige, verzweigte Alkohole mit mehr als 8 C-Atomen, die Polyether vorzugsweise langkettige Starter und hohe Propylenoxid- oder Butylenoxid-Gehalte im Molekül enthalten.

[0018] Die Kraftstoffe enthalten die Polyetheramine I in der Regel in Mengen von 10 bis 2000 ppm, bezogen auf das reine Polyetheramin. Meist sind aber bereits 20 bis 1000 ppm, vorzugsweise 40 bis 400 ppm, ausreichend.

[0019] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetheramine I dienen in den Kraftstoffen hauptsächlich als ventiltreinigende Additive, d.h. als Detergentien. Sie können aber auch teilweise die Funktion von Trägerölen für weitere Detergentien ausüben.

[0020] Die beschriebenen Kraftstoffe können ein bestimmtes Polyetheramin I oder eine Mischung aus mehreren Polyetheraminen I enthalten.

[0021] Im folgenden wird die Wirkung der Polyetheramine I im Motor erläutert.

Herstellungsbeispiele

[0022] Gemäß den allgemeinen Herstellungsvorschriften der EP-A 310 875 für Polyether durch alkalikatalysierte Oxalkylierung und für Polyetheramine durch Umsetzung dieser Polyether mit Ammoniak unter reduzierenden Bedingungen wurden durch Umsetzung von 1 mol iso-Tridecanol (aus Tetramerpropylen) mit

Beispiel A: 8 mol 1,2-Butylenoxid (zum Vergleich)

Beispiel B: 22 mol 1,2-Butylenoxid (erfindungsgemäß)

Beispiel C: 35 mol 1,2-Butylenoxid (zum Vergleich)

und durch anschließende Aminierung mit NH_3/H_2 /Raney-Nickel die drei Polyetheramine A, B und C erhalten.

Motorische Prüfung

[0023] Die motorische Prüfung wurde auf einem Opel Kadett 1,2-1-Motor unter Verwendung des cyclischen Testprogramms CEC-F-04-A-87 durchgeführt. Die Gesamttestdauer betrug 40 Stunden. Das verwendete Benzin war marktübliches unverbleites Superbenzin und das verwendete Motorenöl das Referenzöl RL-139.

[0024] Die Auswertung der Einlaßventile erfolgte gravimetrisch. Dazu wurden die Einlaßventile nach dem Ausbau an ihrer Unterseite sorgfältig mechanisch von Ablagerungen aus dem Verbrennungsraum befreit. Danach wurden oberflächlich haftende, leicht-lösliche Anteile auf den Ventilen durch Eintauchen in Cyclohexan entfernt und die Ventile durch Schwenken an der Luft getrocknet. Diese Behandlung wurde insgesamt zweimal vorgenommen. Anschließend wurden die Einlaßventile gewogen. Aus der Gewichts Differenz zwischen dem Ventilgewicht vor und nach dem Versuch ergab sich die Menge an Ablagerungen pro Einlaßventil. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle

| Prüfung der Einlaßventilbelastung mit einem Opel Kadett 1,2-1-Motor auf dem Prüfstand mit jeweils 100 mg Polyetheramin pro kg unverbleitem Superkraftstoff gemäß DIN EN 228, 150 l, Motorenöl RL-139, Testdauer 40 Stunden | | |
|--|------------------|----------------------------------|
| Beispiel Nr. | Polyetheramin | Ventilablagerung mg/Einlaßventil |
| 1 | ohne (Grundwert) | 491 |
| 2 | A | 294 |
| 3 | B | 19 |
| 4 | C | 283 |

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen von Polyetheraminen der allgemeinen Formel I



in der

R^1 einen C_2 - bis C_{30} -Alkylrest bezeichnet,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II



oder einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III



in denen R^4 für einen C_2 - bis C_{10} -Alkylrest steht, R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl bedeuten und m eine Zahl von 2 bis 8 bezeichnet, bedeuten,

Bu einen aus Butylenoxid stammenden Butylenrest bezeichnet und

n für eine Zahl von 12 bis 28 steht.

2. Kraftstoffe nach Anspruch 1, enthaltend Polyetheramine I, bei denen R^1 einen verzweigten C_9 - bis C_{15} -Alkylrest bezeichnet.
3. Kraftstoffe nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend Polyetheramine I, bei denen beide Reste R^2 und R^3 Wasserstoff bedeuten oder einer der Reste R^2 und R^3 Wasserstoff und der andere 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl oder 3-(N,N-Dimethylamino)propyl bedeutet.
4. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend Polyetheramine I, bei denen der Butoxylierungsgrad n 20 bis 23 beträgt.
5. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend 10 bis 2000 mg pro kg Kraftstoff der Polyetheramine I.
6. Verwendung von Polyetheraminen I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als ventiltreinigende Additive in Kraftstoffen für Ottomotoren.

Claims

1. A fuel for gasoline engines, containing a small amount of a polyetheramine of the formula I



where

R^1 is C_2C_{30} -alkyl,
 R^2 and R^3 , independently of one another, are each hydrogen, C_1-C_8 -alkyl, aminoalkylene of the formula II



or polyaminoalkylene of the formula III



where R^4 is C_2-C_{10} -alkylene, R^5 and R^6 , independently of one another, are each hydrogen or C_1-C_8 -alkyl and m is from 2 to 8,

BU_n is a butylene radical derived from butylene oxide and
 n is from 12 to 28.

2. A fuel as claimed in claim 1, containing a polyetheramine I in which R^1 is a branched C_9-C_{15} -alkyl radical.
3. A fuel as claimed in claim 1 or 2, containing a polyetheramine I in which both radicals R^2 and R^3 are hydrogen or one of the radicals R^2 and R^3 is hydrogen and the other is 2-aminoethyl, 3-aminopropyl or 3-(N,N-dimethylamino) propyl.
4. A fuel as claimed in any of claims 1 to 3, containing a polyetheramine I in which the degree of butoxylation n is from 20 to 23.
5. A fuel as claimed in any of claims 1 to 4, containing from 10 to 2000 mg of a polyetheramine I per kg of fuel.
6. Use of a polyetheramine I as claimed in any of claims 1 to 5 as a valve-cleaning additive in fuels for gasoline engines.

Revendications

1. Combustible pour moteurs à allumage par étincelle, contenant de petites quantités de polyétheramines de formule générale I



dans laquelle

R^1 représente un reste alkyle en C_2-C_{30} ,
 R^2 et R^3 représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C_1-C_8 , un reste aminoalkylène de formule générale II



ou un reste polyaminoalkylène de formule générale III



5

dans laquelle R^4 est mis pour un reste alkylène en C_2-C_{10} , R^5 et R^6 sont mis indépendamment l'un de l'autre pour un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_8 et m représente un nombre de 2 à 8,

10

Bu représente un reste butylène venant d'un oxyde de butylène et
n représente un nombre de 12 à 28.

2. Carburants selon la revendication 1, contenant des polyétheramines I pour lesquelles R^1 représente un reste alkyle en C_9-C_{15} ramifié.
- 15 3. Carburants selon les revendications 1 ou 2, contenant des polyétheramines I pour lesquelles les deux restes R^2 et R^3 représentent des atomes d'hydrogène ou bien l'un des restes R^2 et R^3 représente un atome d'hydrogène et l'autre un groupement 2-aminoéthyle, 3-aminopropyle ou 3-(N,N-diméthylamino)propyle.
- 20 4. Carburants selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, contenant des polyétheramines I, pour lesquelles le degré de butoxylation n vaut de 20 à 23.
5. Carburants selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, contenant 10-2000 mg de polyétheramines I par kg de carburant.
- 25 6. Utilisation de polyétheramines I selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 en tant qu'additif de nettoyage de soupapes dans des carburants pour moteur à allumage par étincelle.

30

35

40

45

50

55